

Japanese Patent Application Laid-open Publication No. 2002-3738

Date of publication of application: January 9, 2002

Japanese Patent Application No. 2000-190806

Date of filing: June 26, 2000

Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.

Inventors: Kimi IKEDA and Yosuke TAKEUCHI

MICROCAPSULES INCLUDING A DIAZO COMPOUND
AND RECORDING MATERIAL USING THE MICROCAPSULES

ABSTRACT

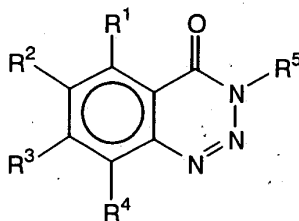
Problem to be Solved:

To provide a recording material that has excellent raw-storability and with which sufficiently high coloring concentration can be obtained, and that can maintain whiteness of background portions and has excellent image preservability even when exposed to heat or light in a wide wavelength range after the recording material has been recorded.

Means for Solving the Problem:

Microcapsules including as a core material an aromatic hydrocarbon and a diazo compound represented by the following general formula (I), and a recording material using the microcapsules.

General Formula (I)



(In general formula (I), each of R¹, R², R³ and R⁴ independently represents a group selected from the group consisting of a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, -OR⁵¹, -SR⁵¹, -COOR⁵¹, -CONR⁵¹R⁵², -SO₂R⁵¹, -SO₂NR⁵¹R⁵², -COR⁵¹, -NR⁵¹R⁵², a nitro group and a cyano group. R⁵ represents a group selected from the group consisting of a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, -COOR⁵³, -CONR⁵³R⁵⁴, -SO₂R⁵³, -SO₂NR⁵³R⁵⁴ and -COR⁵³.)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-3738

(P2002-3738A)

(43) 公開日 平成14年1月9日 (2002.1.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
C 0 9 B 67/08		C 0 9 B 67/08	A 2 H 0 2 6
			B 4 G 0 0 5
B 0 1 J 13/14		26/06	
B 4 1 M 5/26		B 0 1 J 13/02	B
5/30		B 4 1 M 5/18	1 0 1 C
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 28 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-190806 (P2000-190806)

(22) 出願日 平成12年6月26日 (2000.6.26)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 池田 貴美

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 竹内 洋介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ジアゾ化合物含有マイクロカプセル及びそれを用いた記録材料

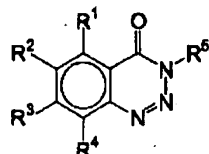
(57) 【要約】

【課題】 生保存性に優れ、また十分に高い発色濃度が得られる一方、記録後において熱や広範な波長域の光のもとに曝された場合でも地肌部の白色性を維持し、画像保存性に優れた記録材料を提供すること。

【解決手段】 芯物質として下記一般式 (I) で表されるジアゾ化合物と芳香族炭化水素を含有するマイクロカプセル、およびこれを用いる記録材料。

【化1】

一般式 (I)



一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{51}$ 、 $-COOR^{51}$ 、 $-CONR^{51}$ 、 R^{52} 、 $-SO_2R^{51}$ 、 $-SO_2NR^{51}$ 、 R^{52} 、 $-COR^{51}$ 、 $-NR^{51}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より

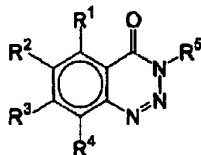
選ばれるいずれかの基を表す。 R^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COOR^{53}$ 、 $-CONR^{53}$ 、 R^{54} 、 $-SO_2R^{53}$ 、 $-SO_2NR^{53}$ 、 R^{54} 、 $-COR^{53}$ からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 芯物質として下記一般式（I）で表されるジアゾ化合物と芳香族炭化水素を含有するマイクロカプセル。

【化1】

一般式（I）

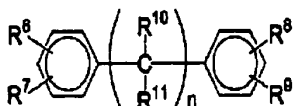


一般式（I）中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{51}$ 、 $-COOR^{51}$ 、 $-CONR^{51}$ 、 R^{52} 、 $-SO_2R^{51}$ 、 $-SO_2NR^{51}$ 、 R^{52} 、 $-COR^{51}$ 、 $-NR^{51}$ 、 R^{52} 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表し、 R^{51} および R^{52} は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。 R^{53} は、水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COOR^{53}$ 、 $-CONR^{53}$ 、 R^{54} 、 $-SO_2R^{53}$ 、 $-SO_2NR^{53}$ 、 R^{54} 、 $-COR^{53}$ からなる群より選ばれるいずれかの基を表し、 R^{53} および R^{54} は、各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【請求項2】 前記芳香族炭化水素が、下記一般式（I）で表されることを特徴とする請求項1に記載のジアゾ化合物含有マイクロカプセル。

【化2】

一般式（II）



一般式（II）中、 R^6 ないし R^{11} は各々独立に、水素原子またはアルキル基を表し、 n は0ないし3の整数を表す。

【請求項3】 請求項1または請求項2に記載のジアゾ化合物含有マイクロカプセルを含むことを特徴とする記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はジアゾ化合物を発色芯物質として含有するマイクロカプセルとそれを用いた記録材料、特に感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】 ジアゾニウム塩化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する、所謂カップリング成分と呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性を

も有し、光照射によって分解し、その活性を失う。そこで、ジアゾニウム塩化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている（日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社（1982）P89～P117、P182～P201参照）。

【0003】 更に、光によって分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾニウム塩化合物とカップリング成分を含む記録層を設けた記録材料を画像信号に従って加熱して反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、所謂光定着型感熱記録材料が提案されている（佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第11巻 第4号（1982）P290～296など）。

【0004】 しかしながら、ジアゾニウム塩化合物を発色成分として用いたこれらの記録材料は、ジアゾニウム塩化合物の化学的活性が非常に高く、暗所であってもジアゾニウム塩化合物が徐々に熱分解してその反応性を失うので、記録材料としてのシェルフライフが短いという欠点があった。また、非画像部である地肌部では光定着時に残留ジアゾニウム塩化合物が分解し、その着色した分解物（ステイン）の生成により非画像部が着色してしまう欠点もあった。更に、定着後の完成した画像でも、非画像部は耐光性が弱く、太陽光や蛍光灯下に長時間放置しておくと着色が増大してしまう欠点もあった。

【0005】 このようなジアゾニウム塩化合物の不安定さを改善する手段としては様々な方法が提案されているが、最も有効な手段の一つとして、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル中に内包させる方法がある。このようにジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化することにより、ジアゾニウム塩化合物は水や塩基といった分解を促進させるものから隔離されるので、その分解は著しく抑制され、これを用いた記録材料のシェルフライフも飛躍的に向上する（宇佐美智正ら 電子写真学会誌 第26巻 第2号（1987）P115～125）。

【0006】 ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル中に内包させる一般的な方法は、疎水性溶媒にジアゾニウム塩化合物を溶解させ（油相）、これを水溶性高分子を溶解した水溶液中（水相）に加えてホモジナイザー等で乳化分散すると共に、マイクロカプセルの壁材となるモノマーあるいはプレポリマーを油相側または水相側の何れかあるいは両方に添加しておくことにより、油相と水相の界面で重合反応を生じさせ、あるいは、ポリマーを析出させることにより高分子化合物の壁を形成させ、マイクロカプセルとする方法である。これらの方法は、例えば近藤朝士著、「マイクロカプセル」日刊工業新聞社（1970年発行）、近藤 保ら著、「マイクロカプセル」三共出版（1977年発行）などに詳しい。

【0007】 形成されるマイクロカプセル壁としては、

架橋ゼラチン、アルギン酸塩、セルロース類、ウレア樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、ナイロン樹脂など様々なものが使用可能である。

【0008】ウレア樹脂やウレタン樹脂のようにガラス転移温度を有し、そのガラス転移温度が室温よりやや高い壁を有するマイクロカプセルの場合には、室温におけるカプセル壁は物質非透過性を示す一方、ガラス転移温度以上では物質透過性を示すため、熱応答性マイクロカプセルと呼ばれ、感熱記録材料に有用である。

【0009】即ち、支持体上に、ジアゾニウム塩化合物を含有した熱応答性マイクロカプセルとカップリング成分を主発色成分として含有する感熱記録層を設けた感熱記録材料により、ジアゾニウム塩化合物を長期間安定に保持させることができると共に、加熱により容易に発色画像を形成させることができる上、光照射することにより画像を定着処理することも可能となる。

【0010】上述したようにジアゾニウム塩化合物のマイクロカプセル化により、感熱記録材料としての安定性を飛躍的に向上させることが可能である。

【0011】しかしながら、ジアゾニウム塩化合物をマイクロカプセル化して用いても、ジアゾニウム塩化合物に起因する不安定さを十分に抑制することができず、感熱記録材料の十分な長期保存性を得るまでに至っていない。即ち、照射光に対してジアゾニウム塩化合物が光分解反応を起こし、そのジアゾ基が分解することから光分解ステインが生じ、同時に増加する着色ステインにより光定着後の非画像部の白色度の低下や発色部とのコントラストの低下を生ずるのである。

【0012】また、この反応は均一な反応ではなく、周囲の環境等により様々な分解生成物を生じることが知られており、数十種以上にもおよぶその生成物中に、光分解ステインと呼ばれる、特に可視領域に吸収を有する生成物を生ずる。ここで、このステインが著しいと、光定着後の非記録部の白色度が低くなり、発色画像とのコントラストが低下することから記録材料の商品価値を著しく損なう。しかしながら、ジアゾニウム塩化合物の光分解反応は複雑であり、その生成物を特定することが難しく、光分解ステインの抑制は困難とされてきた。

【0013】従って、近年では光分解ステインに起因する長期安定性の向上について、盛んに研究が行われている。例えば、特開平8-324129号では、光定着型ジアゾニウム塩化合物を含有するマイクロカプセルに特定の疎水性オイルを用いることにより、保存性に優れ、光定着後の地肌部の白色度が高く、かつ画像形成後に長時間光に曝されたときでも白色性、画像保存性に優る光定着型感熱記録材料が提案された。

【0014】また、特願平9-237233では、ジアゾニウム塩化合物自身の安定性向上を目的とした新規なジアゾニウム塩化合物を用いた非定着型の感熱記録材料が提案されている。即ち、ジアゾニウム塩化合物の最大

光吸収波長を350nm近傍より短波長域に有し、よって350nm付近より長波長域では安定なジアゾニウム塩化合物を用い、このジアゾニウム塩化合物を含有するマイクロカプセルを用いた感熱記録材料により、一般に蛍光灯等に代表される波長が350nm付近より長波長な光源下における記録後の非画像部の白色度の維持、および画像部の消色性に関する改善が提案されている。

【0015】しかし、その保存条件によっては、生保存性や非定着型にした場合の画像記録後の地肌部のステイン防止や画像保存性等に関しては、未だ十分とは言えなかった。

【0016】さらに、特願平11-322194号において、非定着性のジアゾ化合物を用いることにより、発色性が良好であるとともに、画像形成後の耐光性に優れた感熱記録材料が提案されたが、この非定着性のジアゾ化合物を用いた場合であっても、さらに生保存性や画像保存性等の点において改善の余地が残されていた。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑みなされたもので、その目的は、生保存性に優れ、また十分に高い発色濃度が得られる一方、記録後において熱や広範な波長域の光のもとに曝された場合でも地肌部の白色性を維持し、画像保存性に優れた記録材料を提供することにある。

【0018】

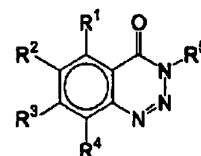
【課題を解決するための手段】前記目的は、以下のマイクロカプセル及びこれを用いた記録材料を提供することにより達成される。

【0019】(1) 芯物質として下記一般式(I)で表されるジアゾ化合物と芳香族炭化水素を含有するマイクロカプセル。

【0020】

【化3】

一般式(I)



【0021】一般式(I)中、R¹、R²、R³、およびR⁴は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、-OR⁵¹、-SR⁵¹、-COOR⁵¹、-CONR⁵¹R⁵²、-SO₂R⁵¹、-SO₂NR⁵¹R⁵²、-COR⁵¹、-NR⁵¹R⁵²、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表し、R⁵¹およびR⁵²は各々独立に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0022】R⁵は、水素原子、アルキル基、アリール基、-COOR⁵³、-CONR⁵³R⁵⁴、-SO₂R⁵³、

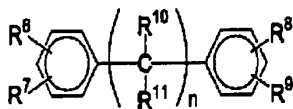
$-\text{SO}_2\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{COR}^{53}$ からなる群より選ばれ
るいずれかの基を表し、 R^{53} および R^{54} は、各々独立
に、水素原子、アルキル基、アリール基およびアシル基
からなる群より選ばれられるいずれかの基を表す。

(2) 前記芳香族炭化水素が、下記一般式 (II) で表さ
れることを特徴とする前記 (1) に記載のジアゾ化合物
含有マイクロカプセル。

【0023】

【化4】

一般式 (II)



【0024】一般式 (II) 中、 R^6 ないし R^{11} は各々独
立に、水素原子またはアルキル基を表し、 n は 0 ないし
3 の整数を表す。

(3) 前記 (1) または (2) に記載のジアゾ化合物含
有マイクロカプセルを含むことを特徴とする記録材料。

【0025】

【発明の実施の形態】以下に本発明について詳細に説明
する。本発明は前記一般式で示される非定着性のジアゾ
化合物と芳香族炭化水素とともにマイクロカプセルに内
包させたことを特徴とする。本発明の記録材料は、特定
の非定着型ジアゾ化合物を用いるため十分高い発色濃度
が得られ、かつその非定着性に基づき、耐光性に優れ、
地肌カブリがなく、画像保存性に優れている。また、本
発明の記録材料は、前記ジアゾ化合物とともに芳香族炭
化水素をマイクロカプセルに包含させたため、生保存性
が向上する。さらに、生保存性が向上することと地肌カ
ブリがないことに基づき、記録前後における記録材料の
白色度が改善する。

【0026】まず、本発明のマイクロカプセルの発色芯
物質として用いる、前記一般式 (I) のジアゾ化合物に
ついて説明する。

【0027】前記一般式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、お
よび R^4 は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、ア
ルキル基、アリール基、 $-\text{OR}^{51}$ 、 $-\text{SR}^{51}$ 、 $-\text{COO}$
 R^{51} 、 $-\text{CONR}^{51}\text{R}^{52}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{51}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{51}$
 N^{52} 、 $-\text{COR}^{51}$ 、 $-\text{NR}^{51}\text{R}^{52}$ 、ニトロ基、およびシ
アノ基からなる群より選ばれられるいずれかの基を表す。

【0028】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ で表されるハロゲン原子として
は、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が好ましく、中
でも、フッ素および塩素が好ましい。

【0029】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がアルキル基を表す場合、無置換
のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含ま
れ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結
合を有していてもよい。

【0030】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表すアルキル基としては、炭素
原子数が 1～20 のアルキル基が好ましく、炭素原子数

1～10 のアルキル基がより好ましい。具体的には、メ
チル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチ
ル、 t -ブチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、2-エ
チルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ドデ
シル、2-クロロエチル、2-メタンスルホニルエチ
ル、2-メトキシエチル、2-ベンゾイルオキシエチ
ル、 N , N -ジブチルカルバモイルメチル、2-エトキ
シカルボニルエチル、ブトキシカルボニルメチル、2-
イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ- t -ア
ミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-
(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、1-
(2, 5-ジ- t -アミルフェノキシ)-2-プロピ
ル、ベンジル、 α -メチルベンジル、トリクロロメチ
ル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエ
チル等が好ましい。

【0031】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がアリール基を表す場合、無置換
のアリール基および置換基を有するアリール基が含ま
れる。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が表すアリール基としては、炭素原子数が
6～30 のアリール基が好ましい。具体的には、フェニ
ル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル等が好ま
しい。

【0032】 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が $-\text{OR}^{51}$ 、 $-\text{SR}^{51}$ 、 $-\text{COO}$
 R^{51} 、 $-\text{CONR}^{51}\text{R}^{52}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{51}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{51}$
 N^{52} 、 $-\text{COR}^{51}$ 、または $-\text{NR}^{51}\text{R}^{52}$ を表す場合、 R^{51}
および R^{52} は各々独立して、水素原子、アルキル基、
アリール基、およびアシル基からなる群より選ばれられ
るいずれかの基を表す。

【0033】 R^{51} および R^{52} が表すアルキル基には、無
置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含
まれる。 R^{51} および R^{52} が表すアルキル基としては、炭
素原子数が 1～30 のアルキル基が好ましく、炭素原子
数 1～10 のアルキル基がより好ましい。具体的には、
メチル、エチル、 i -プロピル、 s -プロピル、 t -ブチ
ル、 t -アミル等が好ましい。

【0034】 R^{51} および R^{52} が表すアリール基には、無
置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含
まれる。 R^{51} および R^{52} が表すアリール基としては、炭
素原子数が 6～30 のアリール基が好ましい。具体的
には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニ
ル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、2, 5-
 t -アミルフェニル等が好ましい。

【0035】 R^{51} および R^{52} が表すアシル基には、無置
換のアシル基および置換基を有するアシル基が含ま
れる。 R^{51} および R^{52} が表すアシル基としては、炭素原子
数 1～30 のアシル基が好ましく、炭素原子数が 1～1
0 のアシル基がより好ましい。具体的には、アセチル、
プロパノイル、ブタノイル、ベンゾノイル等が挙げられ
る。

【0036】前記一般式 (I) 中、 R^5 は水素原子、ア
ルキル基、アリール基、 $-\text{COOR}^{53}$ 、 $-\text{CONR}^{53}\text{R}^{54}$

⁵⁴、 $-\text{SO}_2\text{R}^{53}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{COR}^{53}$ からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0037】 R^5 が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。 R^5 が表すアルキル基としては、炭素原子数1～30のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、2-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ドデシル、2-クロロエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-メトキシエチル、2-メトキシプロピル、2-ベンゾイルオキシエチル、*N*、*N*-ジブチルカルバモイルメチル、2-エトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルメチル、オクチルオキシカルボニルメチル、シクロヘキシル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、1-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、 α -メチルベンジル、フェネチル、3-フェニルプロピル、アリル、メタリル、トリクロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル等が好ましい。

【0038】 R^5 が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^5 が表すアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-イソプロピルフェニル等が好ましい。

【0039】 R^5 が $-\text{COOR}^{53}$ 、 $-\text{CONR}^{53}\text{R}^{54}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}^{53}$ 、 $-\text{SO}_2\text{NR}^{53}\text{N}^{54}$ 、又は $-\text{COR}^{53}-$ を表す場合、 R^{53} および R^{54} は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0040】 R^{53} および R^{54} が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれる。 R^{53} および R^{54} が表すアルキル基としては、炭素原子数が1～30のアルキル基が好ましく、炭素原子数1～10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル、エチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル等が好ましい。

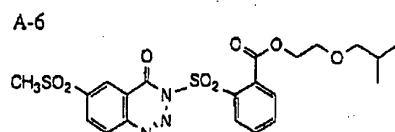
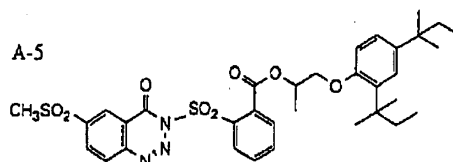
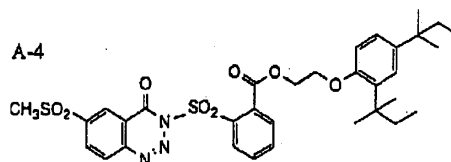
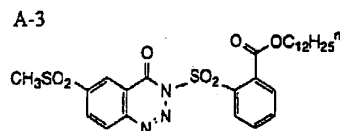
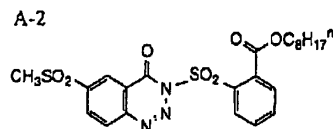
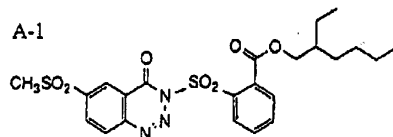
【0041】 R^{53} および R^{54} が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^{53} および R^{54} が表すアリール基としては、炭素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、2, 5-*t*-アミルフェニル等が好ましい。

【0042】 R^{53} および R^{54} が表すアシル基には、無置換のアシル基および置換基を有するアシル基が含まれる。 R^{51} および R^{52} が表すアシル基としては、炭素原子数1～30のアシル基が好ましく、炭素原子数が1～10のアシル基がより好ましい。具体的には、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ベンゾノイル等が挙げられる。

【0043】以下に、前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物の具体例を、例示化合物(A-1～A-42)及び一般式(I)の置換基 R^1 ないし R^5 の組み合わせを具体的に挙げた具体例1～28で示すが、本発明に用いられるジアゾ化合物は、以下の化合物に限定されるものではない。

【0044】

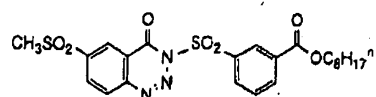
【化5】



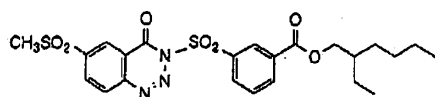
【0045】

【化6】

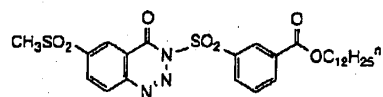
A-7



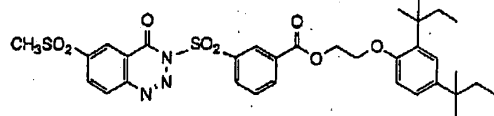
A-8



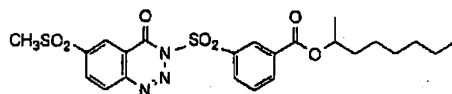
A-9



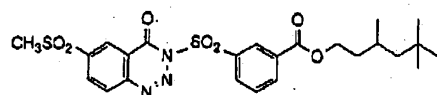
A-10



A-11



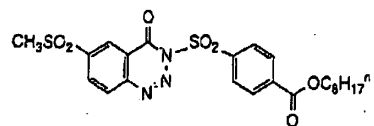
A-12



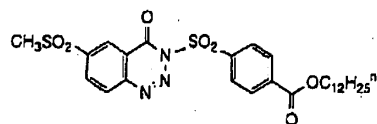
【0046】

【化7】

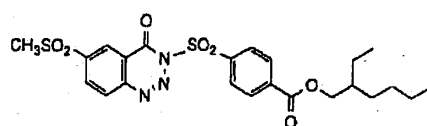
A-13



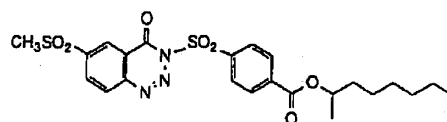
A-14



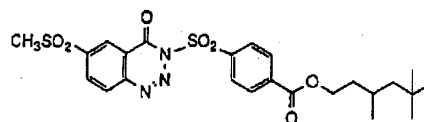
A-15



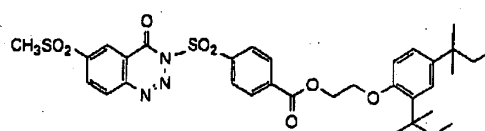
A-16



A-17



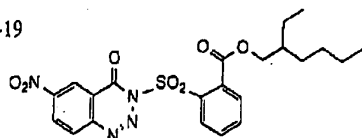
A-18



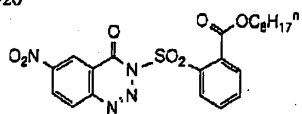
【0047】

【化8】

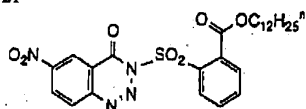
A-19



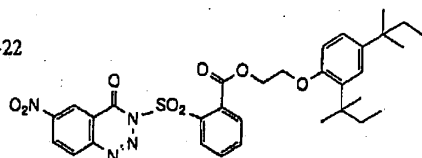
A-20



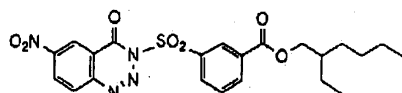
A-21



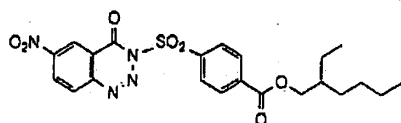
A-22



A-23



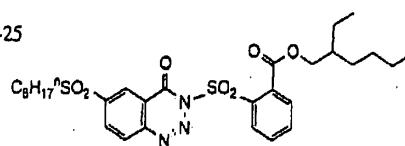
A-24



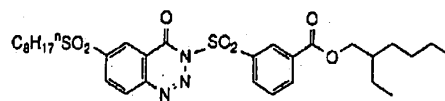
【0048】

【化9】

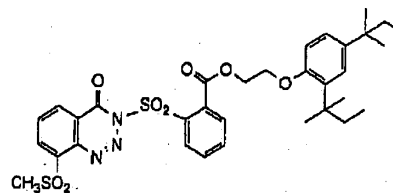
A-25



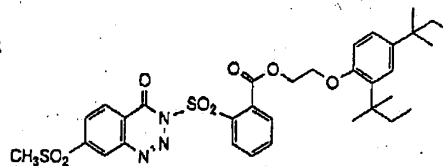
A-26



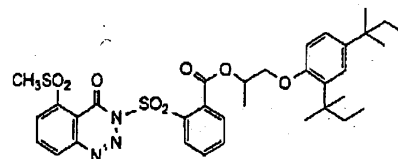
A-27



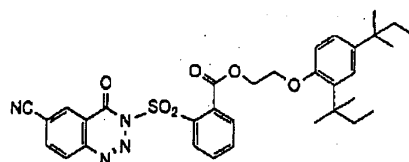
A-28



A-29



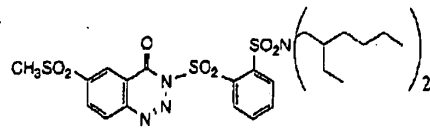
A-30



【0049】

【化10】

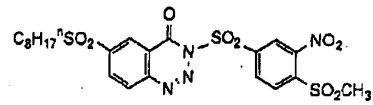
A-31



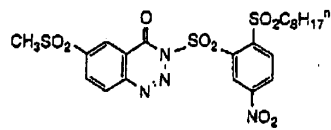
【0050】

【化11】

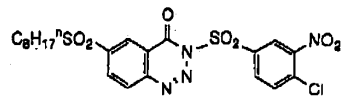
A-32



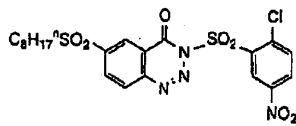
A-33



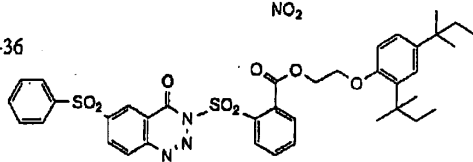
A-34

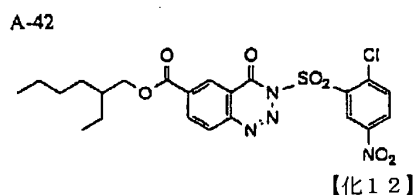
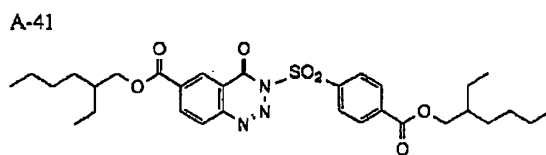
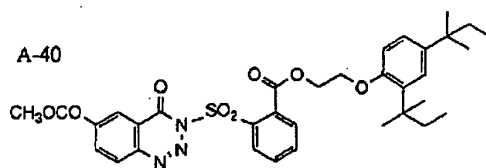
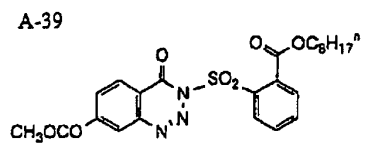
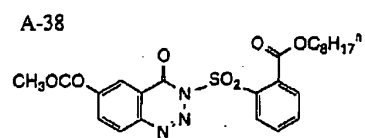
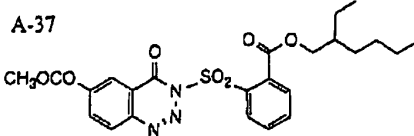


A-35



A-36

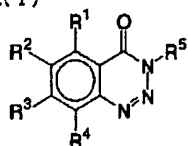




【0051】

【化12】

一般式(1)

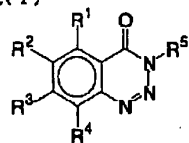


具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	-H		H-	-H	-CO-
2	-H	-CONH-	H-	-H	-CO ₂ -
3	-H	-S-	C ₄ H ₉ O-	-H	-CO-
4	-H	-CH ₂ O-	-CH ₂ O-	-H	-CO-
5	-H	-OCH(C ₂ H ₅)CON(C ₅ H ₁₁)	H-	-H	-CONHSO ₂ -

【0052】

【化13】

一般式(1)

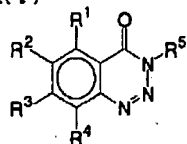


具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
6	-H	C ₈ H ₁₃ O-	C ₈ H ₁₃ O-	-OC ₈ H ₁₃	-CONHSO ₂ -
7	-H	-S-	H-	-H	-CONHSO ₂ -
8	-H	-S-	C ₈ H ₁₇ O-	-H	-CONH-
9	-H	-S-	H-	-H	-CSNH-
10	-H	H-	H-	-H	-SO ₂ -
11	-H		H-	-H	-SO ₂ -

【0053】

【化14】

一般式(I)

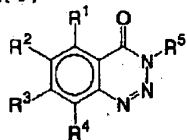


具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
12	-H		H-	-H	
13	-H	(C ₈ H ₁₇) ₂ N-	H-	-H	-SO ₂ CH ₃
14	-H		H-	-H	-SO ₂ C ₈ H ₁₇
15	-H	CH ₃ CONH-	H-	-H	
16	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
17	-H		H-	-H	

【0054】

【化15】

一般式(I)

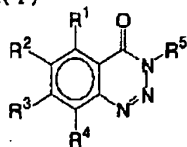


具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
18	-H		H-	-H	
19	-H		H-	-H	
20	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
21	-H		CH ₂ =CHCH ₂ O-	-H	
22	-H		H-	-H	
23	-H	C ₄ H ₉ O-	C ₄ H ₉ O-	-H	

【0055】

【化16】

一般式(I)



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
24	-H	C ₆ H ₁₃ O-	C ₆ H ₁₃ O-	-OC ₆ H ₁₃	-SO ₂ -
25	-H	C ₆ H ₁₇ O-	H-	-OC ₆ H ₁₇	-SO ₂ -
26	-H	Cl-	C ₆ H ₁₇ --O-	-H	-PO() ₂
27	-H	C ₆ H ₁₇ O-	CH ₃ -	-OC ₆ H ₁₇	-SO ₂ --CH ₃
28	-CONH ₂	H-	C ₁₂ H ₂₅ O-	-H	-SO ₂ -

【0056】前記感熱記録層は、前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物を少なくとも1種含有すればよく、2種以上を併用してもよい。また、他のジアゾ化合物と併用してもよい。前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物は、前記感熱記録層中に、0.02~3g/m²含有されるのが好ましく、0.1~2g/m²含有されるのがより好ましい。含有量が0.02g/m²未満では発色性の点で、3g/m²を越えると塗布適性の点で、いずれも好ましくない。

【0057】次に本発明のマイクロカプセルに用いる芳香族炭化水素について説明する。前記芳香族炭化水素は、炭素原子が12~50、好ましくは12~25のものが、溶解性、使用形態における取り扱い性等の点から好ましく用いられる。

【0058】また、前記芳香族炭化水素としては、前記一般式(II)のものが好ましく用いられる。一般式(I

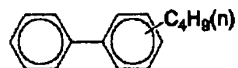
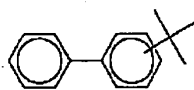
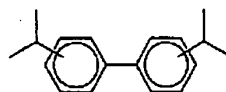
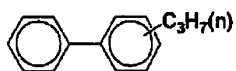
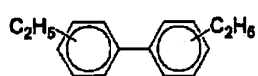
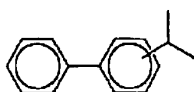
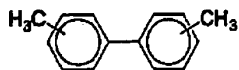
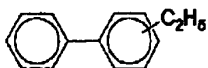
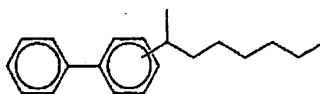
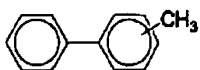
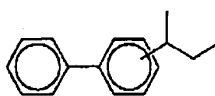
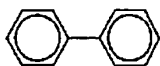
I)中、R⁶ないしR¹¹は各々独立に、水素原子またはアルキル基を示し、nは0ないし3の整数を示す。R⁶とR⁷、R⁸とR⁹およびR¹⁰とR¹¹は互いに結合して環を形成してもよい。R⁶ないしR¹¹がアルキル基を表す場合、前記アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。さらに、R⁶ないしR⁹の置換位置は特に制限はない。

【0059】前記R⁶ないしR⁹としては、水素原子および炭素原子1ないし8のアルキル基が好ましく、R¹⁰およびR¹¹としては、水素原子およびメチル基が好ましい。また、nは0または1が好ましい。

【0060】前記芳香族炭化水素としては、たとえば以下のものが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

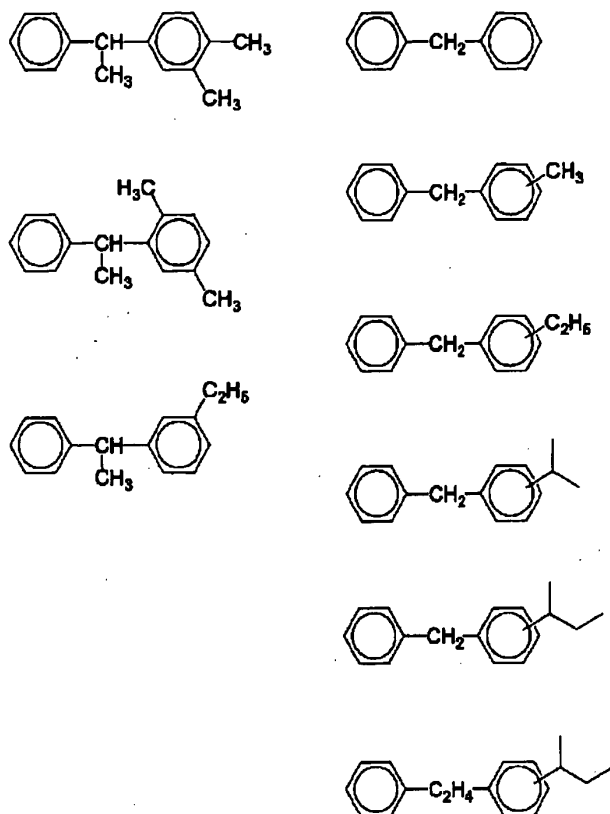
【0061】

【化17】



【化 18】

【0062】



【0063】本発明の芳香族炭化水素は1種でも、また2種以上組み合わせて使用することもできる。

【0064】次に、本発明の感熱記録材料において使用できるカップリング成分について説明する。

【0065】本発明において使用できるカップリング成分としては、塩基性雰囲気でジアゾ化合物とカップリングして色素を形成するものであればいずれの化合物も使用可能である。ハロゲン化銀写真感光材料の分野において知られているいわゆる4当量カップラーは、すべて本発明のカップリング成分として使用でき、目的とする色相に応じて選択することが可能である。

【0066】例えば、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体などがあり、具体例として下記のもの挙げられ本発明の目的に合致する範囲で使用される。

【0067】具体例を挙げると、レゾルシン、フロログルシン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルオキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセト

アミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフタレン-3, 6-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフタレン、2, 3-ジヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジオン、1, 3-シクロペンタジオン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジオン、5-フェニル-4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサジオン、

【0068】5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)-1, 3-シクロヘキサジオン、1, 3-ジシクロヘキシルバルビツール酸、1, 3-ジ-n-ドデシルバルビツール酸、1-n-オクチル-3-n-オクタデシルバルビツール酸、1-フェニル-3-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、1, 3-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2-(3-

〔 α -(2, 4-ジ-tert-アルミフェノキシ)ブタンアミド〕ベンズアミド〕フェノール、2, 4-ビス-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス-(ピバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、ベンゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセトアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロイルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチルスルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベンゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5-アミノピラゾール、トリフルオロアセトアセトアニリド、4-ヒドロキシクマリン、ピラゾロ〔1, 5-a〕ピリミジンジオン、3-エチル-6-エトキシウラシル等がある。

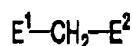
【0069】カプラーの詳細については、特開平4-201483号公報、特開平7-125446号公報、特開平7-96671号公報、特開平7-223367号公報、特開平7-223368号公報等に記載されている。

【0070】更に、本発明の感熱記録材料において使用できるカップリング成分としては、下記一般式(III)で表される化合物が特に好ましい。以下に、一般式(II)で表されるカップリング成分について詳細に述べる。

【0071】

【化19】

一般式(III)



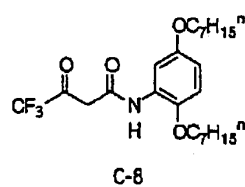
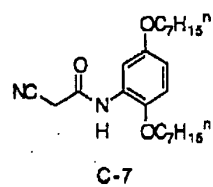
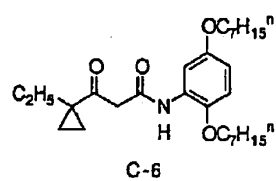
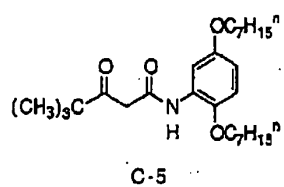
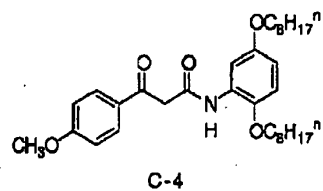
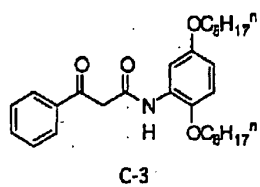
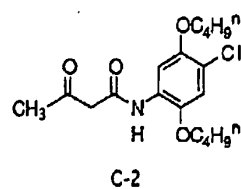
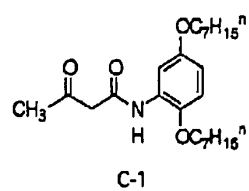
【0072】一般式(III)において、 E^1 、 E^2 で表される電子吸引性基は、Hammettの σ_F 値が正である置換基を表し、これらは同一であっても異なっても良く、アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロアセチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロプロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカルボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メトキシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基、カルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、N、N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス(ペンチルオキシ)フェニルカルバモイル基、N-2, 4-ビス(オクチルオキシ)フェニルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基等のカルバモイル基、シアノ基、メタンスルホニル基、ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のスルホニル基、ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベンゾオキサゾール-2-イル、ベンゾチアゾール-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-イル基等の複素環基が好ましい。

【0073】また、 E^1 、 E^2 で表される電子吸引性基は、両者が結合し環を形成してもよい。 E^1 、 E^2 で形成される環としては、5ないし6員の炭素環あるいは複素環が好ましい。

【0074】以下に、本発明の一般式(III)で表されるカップリング成分の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

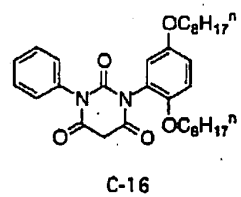
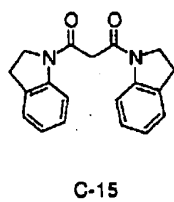
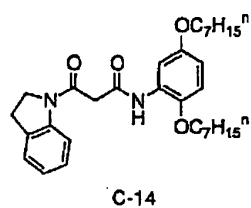
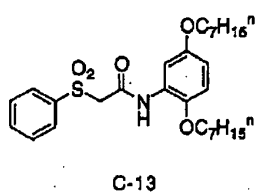
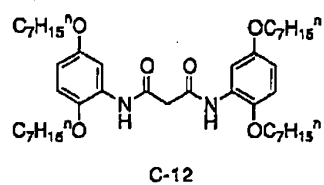
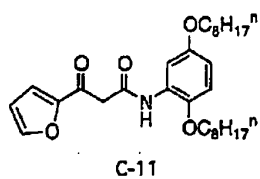
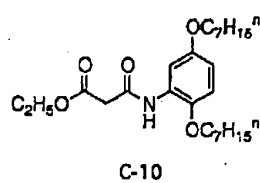
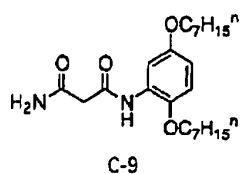
【0075】

【化20】



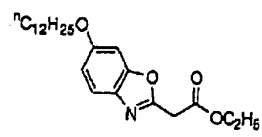
【0076】

【化21】

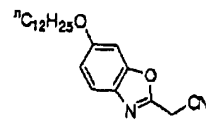


【0077】

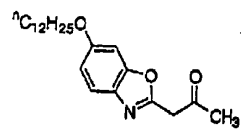
【化22】



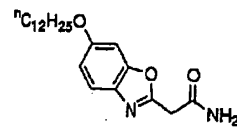
C-17



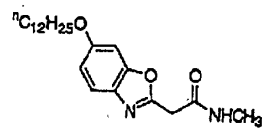
C-18



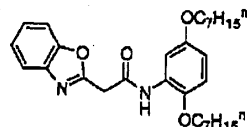
C-19



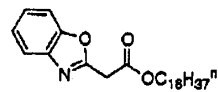
C-20



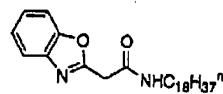
C-21



C-22



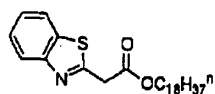
C-23



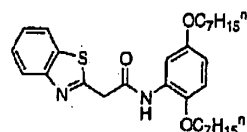
C-24

【0078】

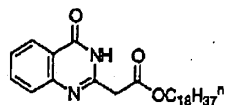
【化23】



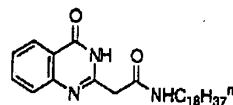
C-25



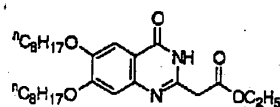
C-26



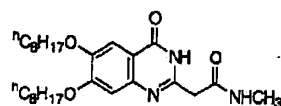
C-27



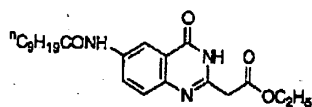
C-28



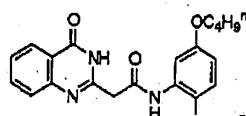
C-29



C-30



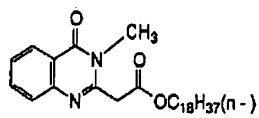
C-31



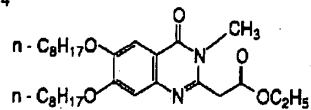
C-32

【0079】
【化24】

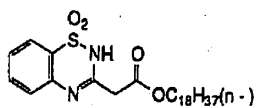
C-33



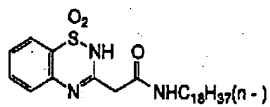
C-34



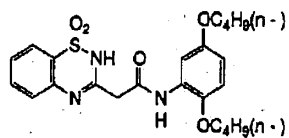
C-35



C-36



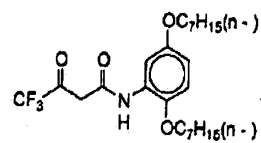
C-37



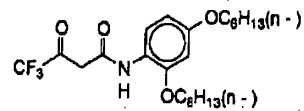
【0080】

【化25】

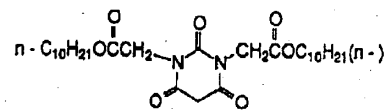
C-38



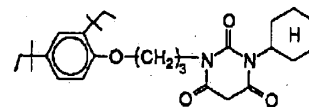
C-39



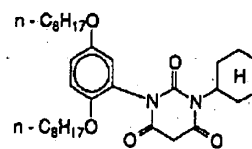
C-40



C-41



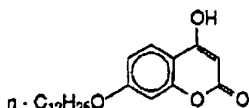
C-42



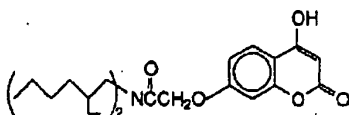
【0081】

【化26】

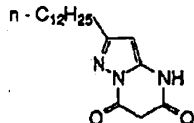
C-43



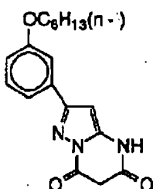
C-44



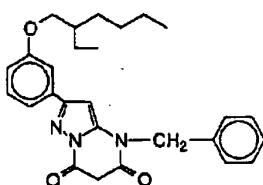
C-45



C-46



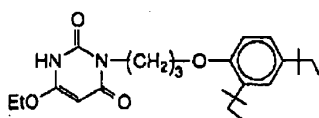
C-47



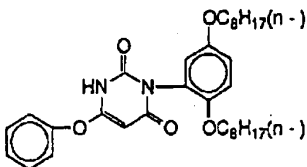
【0082】

【化27】

C-48



C-49



【0083】本発明の感熱記録材料において、生保存性および画像保存性に優れ、長期間地肌部の白色度を維持するためには、一般式(1)で表されるジアゾ化合物と芳香族炭化水素を共にマイクロカプセルの芯物質として

内包させる。その形成方法は既に公知の方法を用いて行うことができる。このマイクロカプセル壁を形成する高分子物質は常温では不透過性であり、加熱時に透過性となることが必要であり、特にガラス転移温度が60～200℃の範囲にあるものが好ましい。これらの例として、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体およびこれらの混合系を挙げることができる。

【0084】マイクロカプセルの形成法としては、界面重合法および内部重合法が適しており、これら詳細およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、ポリウレア、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合は、ポリイソシアネート及びそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質(例えばポリオール、ポリアミン)を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こし、マイクロカプセル壁を形成する。尚、上記第2物質の添加を省略した場合もポリウレアを生成することができる。

【0085】本発明において、マイクロカプセル壁を形成する高分子物質は、ポリウレタンやポリウレアの中から選ばれる少なくとも1種のものであることが好ましい。

【0086】以下に、本発明におけるジアゾ化合物及び芳香族炭化水素含有マイクロカプセル(ポリウレア・ポリウレタン壁)の製造方法について述べる。

【0087】まず、一般式(1)で表されるジアゾ化合物を疎水性の有機溶媒である芳香族炭化水素に溶解、又は分散させ、マイクロカプセルの芯となる油相を調製する。本発明において、ジアゾ化合物1重量部に対して、芳香族炭化水素は0.25～10重量部の割合で使用することが好ましく、更には0.5～5重量部の割合であることが望ましい。0.25重量部より少ないと地肌がふりが大きくなり、また10重量部より多いと十分な発色濃度を得にくい。更に、この油相調製時には、壁材として多価イソシアネートが添加される。

【0088】油相の調製に際し、通常ジアゾ化合物は芯オイルに溶解して用いるが、該芳香族炭化水素に対する溶解性が劣る場合には、溶解性の高い低沸点溶剤(沸点100℃以下)を補助溶剤として併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトン等が挙げられる。この場合、該低沸点溶剤はカプセル化反応中に蒸散し、完成したカプセル中には残存しない。従って、使用量については特に制限はない。

【0089】また、高沸点溶剤(沸点150℃以上)を

補助溶剤として用いることもでき、この場合には用いた補助溶剤はカプセル芯に取り込まれる。このとき使用する補助溶剤量は本発明で使用する芳香族炭化水素の1/20~20倍であることが本発明の効果をj得るために好ましい。具体的には、アルキルピフェニル、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、塩素化パラフィン、トリクレジルフォスフェート、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類等が挙げられ、これらは、2種以上を併用使用してもよい。

【0090】従って、一般式(1)で表されるジアゾ化合物は、上記した低沸点溶剤及び高沸点溶剤に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には、該溶剤に対して5%以上の溶解度を有し、水に対してはその溶解度が1%以下であることが好ましい。

【0091】該ジアゾ化合物は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。また、感熱記録材料における感熱記録層に用いる場合は、0.02~5g/m²の範囲で用いることが好ましく、更に発色濃度の点から特に0.1~4g/m²の範囲で用いることが特に好ましい。

【0092】一方、用いる水相には水溶性高分子を溶解した水溶液を使用し、これに前記油相を投入後、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行うが、該水溶性高分子は分散を均一に、かつ容易にするとともに、乳化分散した水溶液を安定化させる分散媒として作用する。ここで更に、均一に乳化分散し安定化させるためには、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。界面活性剤は周知の乳化用界面活性剤が使用可能である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して0.1%~5%、特に0.5%~2%であることが好ましい。

【0093】乳化分散時に使用する前記水溶液に添加する水溶性高分子は、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビアゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0094】これらの水溶性高分子は、壁材として添加されるイソシアネート化合物との反応性がないか、低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成するなどして反応性をなくしておくことが必要である。

【0095】多価イソシアネート化合物としては3官能

以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート及びその水添物、イソホロンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体(ビュレットあるいはイソシヌレット)の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとのアダクト体として多官能としたもの、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。

【0096】該多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3~12μmで、壁厚みが0.01~0.3μmとなるように決定される。分散粒子径は0.2~10μm程度が一般的である。乳化分散液中で油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じ、ポリウレタ壁が形成される。

【0097】さらに該水相中、又は疎水性溶媒中にポリオール又はポリアミンを添加しておけば、多価イソシアネートと反応してマイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。上記反応において、反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが反応速度を速める点で好ましい。

【0098】これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0099】多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい(岩田敬治編 ポリウレタンハンドブック 日刊工業新聞社(1987))。

【0100】乳化はホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディゾルバー、ケディーミル等の公知の乳化装置を用いて行うことができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30~70℃に加温することが行われる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0101】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加しても良い。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物含有マイクロカプセルを得ることができる。

【0102】次に、本発明に用いるカップリング成分は、例えば水溶性高分子および有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により固体分散して用いることもできるが、特に好ましくは、予め水に難溶性又

は不溶性の。高沸点有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び／又は水溶性高分子を保護コロイドとして含有する高分子水溶液（水相）と混合し、ホモジナイザー等で乳化した乳化分散物として用いることが好ましい。この場合、必要に応じて、低沸点溶剤を溶解助剤として用いることもできる。さらに、カップリング成分、有機塩基は別々に乳化分散することも、混合してから高沸点溶媒に溶解し、乳化分散することも可能である。好ましい乳化分散粒子径は1 μ m以下である。

【0103】この場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平2-141279号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。

【0104】これらの中でもエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0105】上記の有機溶剤に、更に溶解助剤として低沸点の補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げる事ができる。場合により、高沸点オイルを含まず低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0106】また、該有機溶剤と混合する水相中に保護コロイドとして含有させる水溶性高分子には、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げる事ができる。

【0107】更に、同水相中に含有させる界面活性剤としては、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈澱や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等を挙げる事ができる。

【0108】本発明の感熱記録材料において用いるカップリング成分は、ジアゾ化合物1重量部に対して、0.1～30重量部の割合で使用することが好ましい。

【0109】本発明の感熱記録材料において、ジアゾ化合物とカップリング成分とのカップリング反応を促進する目的で有機塩基を加える。これらの有機塩基は、単独で用いても2種以上併用して用いることもできる。塩基性物質としては、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、ホルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の含窒素化合物が挙げられる。特公昭52-46806号公報、特開昭62-70082号公報、特開昭57-169745号公報、特開昭60-94381号公報、特開昭57-12

3086号公報、特開昭58-1347901号公報、特開昭60-49991号公報、特公平2-24916号公報、特公平2-28479号公報、特開昭60-165288号公報、特開昭57-185430号公報、特開平8-324129号公報に記載のものを使用することができる。

【0110】これらの中でも、特に、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス〔3-(N-メチルピペラジノ)-2-ヒドロキシ〕プロピルオキシ〕ベンゼンなどのピペラジン類、N-[3-(β -ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-モルホリノ-2-ヒドロキシプロピルオキシ)ベンゼンなどのモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジンなどのピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリシクロヘキシルグアニジン、ジシクロヘキシルフェニルグアニジン等のグアニジン類等が好ましい。

【0111】本発明の感熱記録材料において、有機塩基の使用量はジアゾ化合物1重量部に対して、0.1～30重量部の割合であることが好ましい。

【0112】本発明の感熱記録材料においては、上記した有機塩基の他にも、発色反応を促進させる目的で発色助剤を加えることができる。

【0113】発色助剤とは、加熱記録時の発色濃度を高くする、若しくは最低発色温度を低くする物質があり、カップリング成分、有機塩基、若しくはジアゾ化合物等の融解点を下げたり、マイクロカプセル壁の軟化点を低下せしめる作用により、ジアゾ化合物とカップリング成分とが反応しやすい状況を作るためのものである。

【0114】本発明の感熱記録材料に使用できる発色助剤としては、低エネルギーで迅速かつ完全に発色するように、例えば感熱層中にフェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、芳香族エーテル、チオエーテル、エステル、アミド、ウレイド、ウレタン、スルホンアミド化合物ヒドロキシ化合物を加えることができる。

【0115】また、前記発色助剤には熱融解性物質も含まれる。熱融解性物質は、常温では固体であって加熱により融解する融点50℃～150℃の物質であり、ジアゾ化合物、カップリング成分、或いは有機塩基等を溶か

す物質である。具体的には、カルボン酸アミド、N置換カルボン酸アミド、ケトン化合物、尿素化合物、エステル類等が挙げられる。

【0116】本発明の感熱記録材料において、発色画像の光及び熱に対する堅牢性を更に向上し、非画像部の光による黄変をできるだけ軽減する目的で、以下に示す公知の酸化防止剤等を用いることが好ましい。

【0117】上記の酸化防止剤については、例えばヨーロッパ公開特許第223739号公報、同309401号公報、同第309402号公報、同第310551号公報、同第310552号公報、同第459416号公報、ドイツ公開特許第3435443号公報、特開昭54-48535号公報、同62-262047号公報、同63-113536号公報、同63-163351号公報、特開平2-262654号公報、特開平2-71262号公報、特開平3-121449号公報、特開平5-61166号公報、特開平5-119449号公報、アメリカ特許第4814262号、アメリカ特許第4980275号等に記載されている。

【0118】更に、酸化防止を目的として、感熱記録材料や感圧記録材料において既に用いられている公知の各種添加剤を用いることも有効である。具体例としては、特開昭60-107384号公報、同60-107383号公報、同60-125470号公報、同60-125471号公報、同60-125472号公報、同60-287485号公報、同60-287486号公報、同60-287487号公報、同60-287488号公報、同61-160287号公報、同61-185483号公報、同61-211079号公報、同62-146678号公報、同62-146680号公報、同62-146679号公報、同62-282885号公報、同63-051174号公報、同63-89877号公報、同63-88380号公報、同63-088381号公報、同63-203372号公報、同63-224989号公報、同63-251282号公報、同63-267594号公報、同63-182484号公報、特開平1-239282号公報、同4-291685号公報、同4-291684号公報、同5-188687号公報、同5-188686号公報、同5-110490号公報、同5-1108437号公報、同5-170361号公報、特公昭48-043294号公報、同48-033212号公報等に記載されている化合物を挙げることができる。

【0119】具体的には、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、6-エトキシ-1-フェニル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロキノリン、6-エトキシ-1-オクチル-2, 2, 4-トリメチル-1, 2, 3, 4-テトラヒド

ロキノリン、シクロヘキサン酸ニッケル、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2-メチル-4-メトキシ-ジフェニルアミン、1-メチル-2-フェニルインドール等が挙げられる。

【0120】これらの酸化防止剤は、ジアゾ化合物1重量部に対して0.05~100重量部の割合で添加することが好ましく、更には0.2~30重量部であることが好ましい。

【0121】上記した公知の酸化防止剤はジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有させて用いることも、あるいはカップリング成分や有機塩基、その他の発色助剤と共に、固体分散物として、もしくは適当な乳化助剤と共に乳化物にして用いることも、あるいはその両方の形態で用いることもできる。またこれらの酸化防止剤は単独での使用のみならず、複数併用して使用することもできる。また、感熱記録層上に設けた保護層に添加させることもできる。

【0122】これらの酸化防止剤は同一層に添加しなくてもよい。更にこれらの酸化防止剤を組み合わせる複数用いる場合には、アニリン類、アルコキシベンゼン類、ヒンダードフェノール類、ヒンダードアミン類、ハイドロキノン誘導体、りん化合物、硫黄化合物の様に構造的に分類し、互いに異なる構造のものを組み合わせてもよいし、同一のものを複数組み合わせることもできる。

【0123】更に、本発明の感熱記録材料には、記録後の地肌部の黄着色を軽減する目的で光重合性組成物等に用いられる遊離基発生剤(光照射により遊離基を発生する化合物)を加えることもできる。遊離基発生剤としては、芳香族ケトン類、キノン類、ベンゾイン、ベンゾインエーテル類、アゾ化合物、有機ジスルフィド類、アシルオキシムエステル類などが挙げられる。添加する量は、ジアゾ化合物1重量部に対して、遊離基発生剤0.01~5重量部が好ましい。

【0124】また同様に黄着色を軽減する目的で、エチレン性不飽和結合を有する重合可能な化合物(以下、ビニルモノマーと呼ぶ)を用いることができる。ビニルモノマーとは、その化学構造中に少なくとも1個のエチレン性不飽和結合(ビニル基、ビニリデン基等)を有する化合物であって、モノマーやプレポリマーの化学形態を持つものである。これらの例として、不飽和カルボン酸及びその塩、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコールとのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等が挙げられる。ビニルモノマーはジアゾ化合物1重量部に対して0.2~20重量部の割合で用いる。

【0125】前記遊離基発生剤やビニルモノマーは、ジアゾ化合物と共にマイクロカプセル中に含有して用いることもできる。

【0126】更に、本発明の感熱記録材料において上記

素材の他に酸安定剤としてクエン酸、酒石酸、シュウ酸、ホウ酸、リン酸、ピロリン酸等を添加することができる。

【0127】本発明の感熱記録材料は、一般式(1)で表されるジアゾ化合物と芳香族炭化水素を含有したマイクロカプセル、カップリング成分、有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、固型分2.5~30g/m²の感熱層が設けられる。一般に、ジアゾ化合物1モルに対して、カプラー1~10モル、好ましくは2~6モルが適当である。塩基性化合物の最適添加量は塩基性の強度により異なるが、ジアゾ化合物の0.5~5倍モルが一般的である。

【0128】本発明の感熱記録材料においては、マイクロカプセル、カップリング成分、有機塩基などが同一層に含まれていてもよいが、別層に含まれるような積層型の構成をとることもできる。また、支持体の上に特願昭59-177669号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱層を塗布することもできる。

【0129】本発明の感熱記録材料において使用されるバインダーとしては、公知の水溶性高分子化合物やラテックス類などを使用することができる。水溶性高分子化合物としては、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、デンプン誘導体、カゼイン、アラビアゴム、ゼラチン、エチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルアルコール、エピクロヒドリン変成ポリアミド、イソブチレン-無水マレインサリチル酸共重合体、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸アミド等及びこれらの変成物等が挙げられ、ラテックス類としては、スチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等が挙げられる。

【0130】本発明の感熱記録材料に使用できる顔料としては、有機、無機を問わず公知のものを使用することができる。具体的には、カオリン、焼成カオリン、タルク、ロウ石、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化亜鉛、リトポン、非晶質シリカ、コロイダルシリカ、焼成石こう、シリカ、炭酸マグネシウム、酸化チタン、アルミナ、炭酸バリウム、硫酸バリウム、マイカ、マイクロバルーン、尿素-ホルマリンフィラー、ポリエステルパーティクル、セルロースフィラー等が挙げられる。

【0131】また、本発明の感熱記録材料において、必要に応じ公知のワックス、帯電防止剤、消泡剤、導電剤、蛍光染料、界面活性剤、紫外線吸収剤及びその前駆体など各種添加剤を使用することもできる。

【0132】更には、必要に応じ本発明の感熱記録材料における感熱記録層上に保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフェステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より一層保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的にはN-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキサール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤などを使用することもできる。保護層の塗布量は0.2~5g/m²が好ましく、さらには0.5~2g/m²が好ましい。またその膜厚は0.2~5μmが好ましく、特に0.5~2μmが好ましい。

【0133】本発明の感熱記録材料に使用される支持体としては、従来の感圧紙(登録商標)や感熱紙、乾式や湿式のジアゾ複写紙などに用いられる紙支持体はいずれも使用することができる。具体的には、酸性紙、中性紙、コート紙、紙にポリエチレン等のプラスチックをラミネートしたプラスチックフィルムラミネート紙、合成紙、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレンナフタレート等のプラスチックフィルムなどが挙げられる。また支持体のカールバランスを補正するためあるいは裏面からの薬品等の浸入を防止するために、バックコート層を設けてもよく、このバックコート層は上記の保護層と同様に設けることができる。更に裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせてラベルの形態にすることも可能である。

【0134】本発明の感熱記録材料においては、互いに発色色相の異なる感熱記録層を更に積層することにより、多色の感熱記録材料とすることができる。更に積層する感熱記録層としては、光分解性のジアゾ化合物を含む感熱記録層が挙げられる。この多色の感熱記録材料(感光感熱記録材料)については、特開平4-1357

87号公報、同4-144784号公報、同4-144785号公報、同4-194842号公報、同4-247447号公報、同4-247448号公報、同4-340540号公報、同4-340541号公報、同5-34860号公報、特願平7-316280号明細書等に記載されている。層構成としては特に限定されるものではないが、特に感光波長が異なるジアゾ化合物とこれらジアゾ化合物と熱時反応して異色に発色するカップラーとを組み合わせた感熱記録層を多層に積層した多色感熱記録材料が好ましい。例えば、支持体側から、本発明に係る最大吸収波長が350nmより短いジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカップラーとを含む第1の感熱記録層(A層)、極大吸収波長360nm \pm 20nmであるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカップラーを含む第2の感熱記録層(B層)、極大吸収波長400 \pm 20nmであるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカップラーを含む第3の感熱記録層(C層)とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0135】フルカラー記録材料の場合の層構成は、イエロー、マゼンタ、シアンの各発色層はどのように積層してもよいが、色再現性の点で、支持体側から、イエロー、シアン、マゼンタまたはイエロー、マゼンタ、シアンの順に積層するのが好ましい。

【0136】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層(C層)を加熱し、該層に含まれるジアゾ化合物とカップラーとを発色させる。次に400 \pm 20nmの光を照射してC層に含まれている未反応のジアゾ化合物を分解させたのち、第2の感熱記録層(B層)が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾ化合物とカップラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており、発色能力が失われているので発色しない。さらに360 \pm 20nmの光を照射してB層に含まれているジアゾ化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層(A層)が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。本発明の感熱記録材料は上記のような多色感熱記録材料とすることが好ましい。

【0137】多色感熱記録材料とした場合、感熱記録層相互の混色を防ぐため、中間層を設けることもできる。この中間層はゼラチン、フタル化ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンなどの水溶性高分子化合物からなり、適宜各種添加剤を含んでいてもよい。

【0138】支持体上に光定着型感熱記録層を有する多色感熱記録材料の場合、必要に応じてさらにその上層に

光透過率調整層もしくは保護層、または光透過率調整層および保護層を有することが望ましい。光透過率調整層については、特開平9-39395号公報、特開平9-39396号公報、特願平7-208386号明細書等に記載されている。

【0139】本発明において、光透過率調整層は、紫外線吸収剤の前駆体として機能する成分を含有しており、定着に必要な領域の波長の光照射前は紫外線吸収剤として機能しないので、光透過率が高く、光定着型感熱記録層を定着する際、定着に必要な領域の波長を十分に透過させ、また、可視光線の透過率も高く、感熱記録層の定着に支障は生じない。

【0140】この紫外線吸収剤の前駆体は、光定着型感熱記録層の光照射による定着に必要な領域の波長の光照射が終了した後、光または熱などで反応することにより紫外線吸収剤として機能するようになり、紫外線領域の波長の光は紫外線吸収剤によりその大部分が吸収され、透過率が低くなり、感熱記録材料の耐光性が向上するが、可視光線の吸収効果がないから可視光線の透過率は実質的に変わらない。

【0141】光透過率調整層は光定着型感熱記録材料中に少なくとも1層設けることができ、最も望ましくは光定着型感熱記録層と保護層との間に形成するのがよいが、光透過率調整層を保護層と兼用するようにしてもよい。

【0142】本発明においては、上記感熱記録層上に最大吸収波長が異なるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と反応して呈色するカップリング成分とを各々含有する光定着型感熱記録層を2層設け、この層上に光透過率調整層、保護層を順次設けるのが望ましい。

【0143】

【実施例】本発明を、以下の実施例及び比較例により更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。尚、以下実施例中の「部」および「%」は、それぞれ重量部、重量%を示す。

【実施例1】

(ジアゾ化合物含有マイクロカプセル液Aの調製)

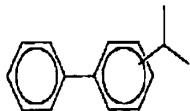
【0144】酢酸エチル13.7部に、芯物質としてジアゾ化合物(例示化合物A-1)4.6部と下記構造式(1)で示される芳香族炭化水素10.4部を添加して均一に混合した。次いで、この混合物に壁剤としてタケネートD110N(武田薬品工業株式会社製)5.5部、ミリオネートMR200(日本ポリウレタン工業株式会社製)2.8部を加えX液を得た。次に、フタル化ゼラチン8%水溶液62.7部に水17.4部、sucraphAG-8(日本精化株式会社製)0.4部の混合液に上記X液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、回転数8000rpmで、10分間乳化分散した。得られた乳化物に水50部、ジエチレントリアミン0.26部を添加し均一化した後、攪拌しながら60℃

で3時間マイクロカプセル化反応を行わせてジアゾ化合物含有マイクロカプセル液Aを得た。このマイクロカプセルの平均粒径は0.3~0.4 μm であった。

【0145】

【化28】

構造式(1)



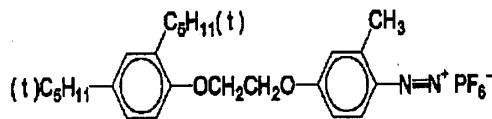
【0146】(カップリング成分乳化液Bの調製) 酢酸エチル12.5部にカップリング成分(例示化合物C-44)3.5部、トリフェニルグアニジン1.9部、トリクレジルフォスフェート3.3部を溶解しY液を得た。次に、石灰処理ゼラチンの15%水溶液50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10%水溶液0.5部、水50部を40℃で均一に混合した水溶液中にY液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、回転数10000rpmで10分間乳化分散した。得られた乳化物を40℃で2分間攪拌して酢酸エチルを除去後、水を添加してカップリング成分乳化液Bを得た。

【0147】(感熱記録層塗布液Cの調製) ジアゾ化合物含有マイクロカプセル液A10部、カップリング成分乳化液B30部を混合し、感熱記録層塗布液Cを得た。

(保護層塗布液Dの調製) ポリビニルアルコール(重合度1700、ケン化度88%)10%水溶液32部、水16部を均一に混合し保護層塗布液Dを得た。

(塗布) 上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上にワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に塗布した後、50℃で乾燥し目的の感熱記録材料を得た。感熱記録層および保護層の固形分と

構造式(C)



【0153】[比較例4] 比較例3のマイクロカプセル液Aの調製において、フタル酸ジフェニルの代わりに前記構造式(1)で示される芳香族炭化水素を用いる他は、比較例3と同様の操作を行い、感熱記録材料を作製した。

【0154】前記実施例1および実施例2、ならびに比較例1ないし比較例4において作製した感熱記録材料について、塗布直後のサンプルの地肌の濃度、生保存性試験1による地肌の濃度、および生保存性試験2による地肌の濃度をそれぞれ測定・評価した。地肌の濃度は0.15以下が使用可能範囲である。

【0155】<塗布直後のサンプルの地肌の濃度>塗布直後のサンプルの地肌の濃度を、Macbeth RD9

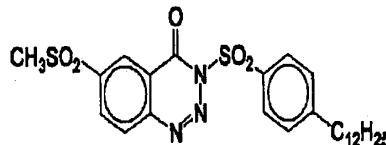
としての塗布量は各々3.5g/m²、1.2g/m²であった。

【0148】[実施例2] 実施例1において、マイクロカプセル液Aを調製する際のジアゾ化合物として、下記構造式(B)のものを使用する他は、実施例1と同様の操作を行い、感熱記録材料を作製した。

【0149】

【化29】

構造式(B)



【0150】[比較例1] 実施例2のマイクロカプセル液Aの調製において、前記構造式(1)で示される芳香族炭化水素の代わりに、フタル酸ジフェニルを用いる他は、実施例2と同様の操作を行い、感熱記録材料を作製した。

【0151】[比較例2] 実施例1のマイクロカプセル液Aの調製において、前記構造式(1)で示される芳香族炭化水素の代わりに、トリクレジルフォスフェートを用いる他は、実施例2と同様の操作を行い、感熱記録材料を作製した。

[比較例3] 比較例1のマイクロカプセル液Aの調製において、ジアゾ化合物として下記構造式(C)のものを用いる他は、比較例1と同様の操作を行い、感熱記録材料を作製した。

【0152】

【化30】

18を用い、Yポジションで測定した。

【0156】<生保存性試験1>記録前の感熱記録材料を60℃、30%RHの条件下で、20時間強制保存した。強制保存後、その濃度を塗布直後と同様に測定した。強制保存後の濃度の小さい方が、生保存性に優れている。

<生保存性試験2>記録前の感熱記録材料を40℃、90%RHの条件下で20時間強制保存した。強制保存後、その濃度を塗布直後と同様に測定した。強制保存後の濃度の小さい方が生保存性に優れている。

【0157】

【表1】

	ジアゾ化合物	オイル	地肌濃度 (※1)	生保存性試験1 (※2)	生保存性試験2 (※3)
実施例1	A-1	構造式(1)	0.06	0.10	0.07
実施例2	構造式(B)	構造式(1)	0.05	0.06	0.06
比較例1	構造式(B)	フタル酸ジフェニル	0.07	0.14	0.11
比較例2	A-1	トリクレジルフォスフェート	0.50	0.91	0.85
比較例3	構造式(C)	フタル酸ジフェニル	0.08	0.12	0.11
比較例4	構造式(C)	構造式(1)	0.20	0.87	0.84

※1 記録材料作製直後のサンプルの地肌の濃度

※2 60℃・30%RHで20時間強制保存した後の地肌の濃度

※3 40℃・90%RHで20時間強制保存した後の地肌の濃度

【0158】以上の結果より、感熱記録材料の感熱記録層に本発明のマイクロカプセルを用いることにより、本発明の感熱記録材料は生保存性に優れていることが分かる。即ち、本発明の記録材料は過酷な環境下においた後でも、地肌濃度は0.10以下と極めて低い。また、本発明のマイクロカプセルは前記の特定のジアゾ化合物を用いているため、本発明の記録材料は非定着性を有しており、地肌カブリがなく、実質的に優れた画像保存性を有している。

【0159】

【発明の効果】本発明の記録材料は、特定のジアゾ化合

物を用いるため十分高い発色濃度が得られ、かつ前記ジアゾ化合物が非定着型のものであるため、耐光性に優れ、広範な波長領域の光に曝された場合や高温環境下でも地肌カブリがなく、画像保存性に優れている。また、本発明の記録材料は、前記ジアゾ化合物とともに芳香族炭化水素をマイクロカプセルに包含させたため、生保存性が向上する。さらに、生保存性が向上することと地肌カブリがないことに基づき、記録前後において地肌部の着色増加が少なく極めて高い白色度を維持することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

ターマコード(参考)

B 4 1 M 5/28

B 4 1 M 5/18

1 0 2 S

C 0 9 B 26/06

1 1 2

Fターム(参考) 2H026 AA07 BB42 DD01 DD12 DD15

DD45 FF05

4G005 AA01 AB14 BA02 BB06 DB06Y

DB27X DD38Z DD39Z EA08